

(51)

Int. Cl.:

C 09 d, 11/10

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Deutsche Kl.: 22 g, 11/10

(52)

# Offenlegungsschrift 2 343 589

(10)  
(11)  
(21)  
(22)  
(23)

Aktenzeichen: P 23 43 589.4

Anmeldetag: 29. August 1973

Offenlegungstag: 7. März 1974

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

29. August 1972

17. August 1973

(33)

Land:

Schweiz

(31)

Aktenzeichen:

12738-72

11872-73

(54)

Bezeichnung:

Farbe zum Markieren oder Bedrucken von Glaswaren, insbesondere  
Glasampullen

(61)

Zusatz zu:

—

(52)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Dr. Finckh & Co. AG, Schweizerhalle (Schweiz)

Vertreter gem. §16 PatG:

Müller-Bore, W., Dr.; Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.;  
Finsterwald, M., Dipl.-Ing.; Grämkow, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,  
3300 Braunschweig u. 8000 München u. 7000 Stuttgart

(22)

Als Erfinder benannt:

Krieg, Bruno; Schneider, Max; Pratteln (Schweiz)

F 1110

Fall 1

29. Aug. 1973

2343589

PATENTANWÄLTE  
DR. MÖLLER-BORÉ · DR. MANITZ · DR. DEUFEL  
DIPL.-ING. FINSTERWALD · DIPL.-ING. GRAMKOW  
· MÜNCHEN 22 · ROBERT-KOCH-STRASSE 1  
TELEFON 293645

Dr. Finckh & Co. AG, Schweizerhalle

Farbe zum Markieren oder Bedrucken von Glaswaren, insbesondere Glasampullen

Neuerdings verwendet man zum Identifizieren von Ampullen während der Verarbeitung nicht mehr Etiketten, sondern Farben. Es ist daher möglich, die Etiketten erst ganz zum Schluss bei der Verpackung aufzukleben.

Die zum Markieren der Ampullen verwendeten Farben müssen hohen Anforderungen genügen. Sie dürfen einerseits auf der Färbeeinrichtung nicht eintrocknen, müssen aber andererseits nach dem Auftragen auf die Ampullen in

13.8.73/Dr.PB/z

409810 / 1109

einigen Sekunden antrocknen, so dass sie wischfest sind, und nach einigen Minuten schon so beständig sein, dass man sie auskochen, sterilisieren, mit Chemikalien behandeln usw. kann. Nach Ablauf einer gewissen Zeit oder nach den oben genannten Behandlungen müssen die Farben auch gegen bei der Weiterverarbeitung auftretende mechanische Beanspruchungen beständig sein.

Bei der Verarbeitung werden die Markierungen visuell oder vorzugsweise elektronisch gelesen. Die Farben dürfen sich daher unter dem Einfluss der oben erwähnten und anderer Behandlungen nicht so stark verändern, dass das visuelle und elektronische Lesen der Codierung unmöglich wird. Es besteht vor allem beim elektronischen Lesen nur ein sehr enger Toleranzbereich für etwaige Änderungen des Farbtöns.

Das Aufbringen der Farbe und die Weiterbehandlung können z.B. wie folgt ausgeführt werden:

Die Farbe wird mit einer solchen Viskosität in einen Farbbecher, eine Patrone oder ein Farbwerk für Buchdruck oder indirekten Buchdruck gegeben, dass sie nicht ausfliesst, jedoch so nachfliesst, dass sie den Färbering bzw. den Druckstock konstant einfärbt. Diese Viskositäten liegen erfahrungsgemäß zwischen 60 und 100cP für die Ringmarkierung und ca. 410 bis 460 Poisen für das Buchdruck- oder indirekte Buchdruckverfahren. Die Viskosität ist in jedem Fall von der Färbeeinrichtung und von der Markier- bzw. Druckgeschwindigkeit abhängig.

409810/1109

Eine Viskositätskonstanz kann jeder Verbraucher durch Verdünnen mit den geeigneten Verdünnungsmitteln erreichen. Die Markierung besteht im allgemeinen aus einem Farbring und der Druck aus irgend/einem Druckbild (z.B. Text statt Etikette), welche die runden Gefässe (bis 360) umschließen können. Druck- und Strichmarkierungen auf flachen Gefäßen sind durchaus möglich, sind aber vom Vorhandensein entsprechender Druck- bzw. Markier- und Verpackungsanlagen abhängig. Die Trocknung kann erfolgen durch Warmluft, Infrarotstrahlung, Ultraschall oder andere, ähnliche Systeme mit genügender Trocknungsenergie.

Bereits fünf Minuten nach Passieren der Trocknungszone kann die Weiterverarbeitung erfolgen. Diese Weiterverarbeitung kann im einfachsten Falle ein direktes Verpacken sein, ohne dass dabei die Markierung mechanisch belastet wird. Die Glaswaren können auch zur Sterilisation in einen Dampfautoklaven bei 120 °C während einer Stunde gereinigt werden.

Ein weiterer Verarbeitungsprozess ist die Dichtheitsprüfung der Glaswaren. Dazu werden die Gläser in ein Chemikalienbad getaucht oder damit besprührt. In diesen Bädern wird meistens bei einem Druck von einigen Atmosphären und einer Temperatur bis zu 100 °C gearbeitet. Sie haben den Zweck, feinste Haarrisse im Glas festzustellen. Solche Bäder sind z.B. unter dem Namen "Blaubad" bekannt, da die verwendeten Lösungen blaue Farbstoffe enthalten. Einige Farbstoffe für diesen Zweck sind bekannt, so z.B. Kitonecht-blau (Ciba-Geigy), Lebensmittelblau (Höchst), Benzaminblau (Bayer) und viele andere ähnliche Produkte. Die meisten

409810 / 1109

Blaubadzusammensetzungen sind Betriebsgeheimnisse der Verwender und sind an die spezifischen Füllgüter angepasst.

Statt der beschriebenen Blaubäder sind auch andere Chemikalienbäder verwendbar, die im ultravioletten Licht reflektieren. Auch diese Chemikalien, wie z.B. Fluorescein oder ähnliche Produkte, dürfen die Markierungen nicht anfärbten. Alle diese Behandlungen dürfen vor allem das anschliessende Lesen der Codierung nicht beeinflussen.

Die Lesung kann generell von Auge vorgenommen werden, wobei einfach die verschiedenen Farben unterschieden werden. Dazu kann ein ganzes Spektrum von Farben, die noch von Auge ohne Schwierigkeiten unterschieden werden können, verwendet werden.

Die rationellere und wahrscheinlich sicherere Methode ist jedoch die elektronische Lesung. Die Farben sind z.B. so eingestellt, dass die dazu verwendeten Lesegeräte eindeutig und ohne Fehler folgende Farbtöne unterscheiden können:

Magenta - Rot - Gelb - Grün - Türkis - Blau  
Mit diesen Druck- und Markierungsmöglichkeiten sind bei gleichbleibender Gefässgrösse über 50'000 Codierungen denkbar. Selbstverständlich können die Farbtöne auch nach anderen physikalischen Daten festgelegt werden.

Glasfarben sind grundsätzlich aus Bindemitteln aufgebaut, die eine gewisse Adhäsion zu Glas aufweisen. In der Regel werden solche Farben bei Temperaturen bis über 300 °C eingearbeitet. Die hier beschriebenen Druck- und Markierungsfarben können hingegen bei relativ niedriger Temperatur und in kürzester Zeit getrocknet werden. Die Farbe trocknet so schnell, dass eine Kapazität von bis zu 15'000 Einheiten pro Stunde erreicht werden kann, wenn die Trockenzone eine Trockenzeit von mindestens fünf Sekunden zulässt. Ein spezielles Einbrennen über 300 °C ist bei diesen Farben auf keinen Fall nötig. Es genügen Trocknungsenergien, die etwa 200 bis 250 °C während 5 Sekunden entsprechen. Die so aufgetragenen Farben widerstehen trotzdem verschiedenen Belastungen, die bei den oben beschriebenen Nachfolgeprozessen entstehen.

Es wurden Zweikomponentenfarben und Einkomponentenfarben entwickelt.

Für die Zweikomponentenfarben werden zwei Bindemittel verwendet, die unter Vernetzung miteinander reagieren. Für die Farbkomponente verwendet man Epoxidharze mit folgenden Eigenschaften:

Epoxid-Aequivalentgewicht	450 - 525
Epoxidwert	ca. 0,2
Viskosität bei 25 °C in 40%iger Lösung (für das Markieren)	100 - 200 cP
Viskosität bei 25 °C in 80%iger Lösung (für das Bedrucken)	480 - 520 Poisen
Dichte bei 25 °C (40%ig und 80%ig)	1,1 - 1,3

Lösungsmittelverträglichkeit mit Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern, Glykolen, Glykolsäureestern und Ketonen.

Richtrezepte für die Farbkomponente (für die Ringmarkierung)

Weiss

500	Epoxidharz
500	Lösungsmittelgemisch
500	Weisses Pigment

Schwarz

300	Epoxidharz
400	Lösungsmittelgemisch
300	Russ mit Blau geschönt

Gelb

300	Epoxydharz
500	Lösungsmittelgemisch
200	Gelbes und weisses Pigment

Braun

300	Epoxydharz
400	Lösungsmittelgemisch
300	Braunes Pigment

Richtrezepte für die Farbkomponente (für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck)

Weiss

420	Epoxidharz
400	Weiss-Pigment
180	Lösungsmittelgemisch

Schwarz

450	Epoxidharz
350	Russ mit Blau geschönt
200	Lösungsmittelgemisch

Gelb

450	Epoxidharz
400	Gelbes und weisses Pigment
150	Lösungsmittelgemisch

Braun

480	Epoxidharz
380	Braunes Pigmentgemisch
140	Lösungsmittelgemisch

Als Lösungsmittel verwendet man Gemische von Alkoholen, Estern und Kohlenwasserstoff-Fraktionen, deren Komponenten Verdunstungszahlen von 30 bis 450 (Aether = 1) haben. Man verwendet handelsübliche Pigmente mit guter Chemikalienbeständigkeit und maximaler Lichtechtheit. Die für eine gute Lesung benötigte Farbdeckung wird durch Zugabe von Titandioxid erreicht. Die Farben werden auf einem Dreiwalzwerk hergestellt.

Für die Härterkomponente verwendet man Polyamidharze mit folgenden Eigenschaften:

Polyamidtyp	Polyaminoamide
Amingehalt (mol/kg)	ca. 1,5
H-aktiv-Aequivalentgewicht	100 - 500
Viskosität bei 25 °C in 50%iger Lösung	ca. 3000 cP
Lösungsmittelverträglichkeit	ähnlich wie bei den Epoxidharzen.

Bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Epoxydharz und Polyamidharz ergeben sich folgende Eigenschaften der Farben:

- 1:1 : höchste Flexibilität mit geringster Beständigkeit.
- 2:1 : gute Flexibilität mit mittleren Beständigkeit.
- 3:1 : geringe Flexibilität mit höchster Beständigkeit gegen Chemikalien und Wasser

- 8 -

Die Reaktionszeit der beiden Komponenten ist temperaturabhängig. Das Mischungsverhältnis beeinflusst ebenfalls die Reaktionszeit. Bei dem üblichen Mischungsverhältnis von Farbkomponente und Härterkomponente (3:1) ergeben sich folgende Topfzeiten und Reaktionszeiten:

Topfzeiten:	bei -30 °C ca. 30 Tage oder mehr (Stabilisierung der Reaktion)
	bei -15 °C ca. 7 Tage
	bei 0 °C ca. 3 Tage
	bei 10 °C ca. 2 Tage
	bei 20 °C ca. 1 Tag
Reaktionszeit der Farbschicht:	bei 20 °C ca. 5 - 10 Stunden je nach Schichtdicke
	bei 100 °C ca. 2 - 5 Minuten je nach Schichtdicke
	bei 250 °C ca. 20 - 40 Minuten Je nach Schichtdicke
	bei 350 °C ca. 10 - 30 Sekunden je nach Schichtdicke

- 9 -

Die Trocknungsreaktion erfolgt in der Praxis  
in drei Schritten:

- 1) Die Antrocknung bewirkt eine genügende Wischfestigkeit der Markierung und vollzieht sich in einem Bruchteil der angegebenen Reaktionszeit.
- 2) Die Durchtrocknung hat dann stattgefunden, wenn alle Lösungsmittel aus der Farbe ausgetreten sind.
- 3) Die Vernetzung, die dem System die optimale chemische und mechanische Resistenz verleiht, kann sich über eine Dauer von mehreren Stunden erstrecken.

Eine Farbe mit den besten Viskositäts- und Trocknungseigenschaften erhält man im allgemeinen, wenn man Farbkomponente, Härterkomponente und Lösungsmittel (Verdünner) im Verhältnis 3:1:2 mischt.

Für die Einkomponentenfarben verwendet man nur ein Bindemittel. Es eignen sich Polyesterharze mit folgenden Eigenschaften:

- 10 -

**Polyestertypen**

modifizierte, thermo-  
härtende, lineare,  
lösliche Typen

**Säurezahl**

5 - 10

**Viskosität bei 20 °C**

in 60%iger Lösung

800 - 1200 cP

(für Ringmarkierungsfarben)

in 90%iger Lösung

550 - 590 Poisen

(für Buchdruckfarben)

**Erweichungspunkt**

60 - 70 °C

**Dichte bei 20 °C**

1,2 - 1,3

(60%ig und 90%ig)

Lösungsmittelverträglichkeit mit Glykolen, Estern,  
Ketonen, höheren Alkoholen.

Harzverträglichkeit mit Melamin-, Harnstoff-, Epoxid-  
harzen, Nitrocellulose und Alkydharztypen mittel- und  
langölig.

Gewisse Harzzusätze bringen gute thermische und che-  
mische Eigenschaften.

Die Selbstvernetzung beginnt bei 100 °C und ist bei 150 °C  
optimal.

Richtrezepte für die RingmarkierungBlauRot

300 Polyesterharz

100 Polyesterharz

200 Pigmentgemisch  
Blau/Weiss100 Pigmentgemisch  
Rot/Weiss

500 Lösungsmittelgemisch

300 Lösungsmittelgemisch

50%iger Lösung von ca. 3000 cP.

ab) für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck weist die Zweikomponentenfarbe auf: 1). als Farbkomponente ein Gemisch aus einem Epoxidharz, das ein Epoxid-Aequivalentgewicht von 450 bis 525, einen Epoxidwert von ca. 0,2, eine Viskosität bei 25°C in 80%iger Lösung von 48000 bis 52000 cP und eine Dichte bei 25°C von 1,1 bis 1,3 hat, einem Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 30 bis 450 (Aether = 1) haben, und mindestens einem Pigment und 2) als Härterkomponente ein Polyaminoamidharz mit einem Amingehalt von ca. 1,5 mol/kg, einem H-aktiv-Aequivalentgewicht von 100 bis 500 und einer Viskosität bei 25°C in 50%iger Lösung von ca. 3000 cP.

b) Einkomponentenfarbe:

ba) für die Ringmarkierung enthält die Einkomponentenfarbe modifizierte, thermohärtende lineare lösliche Polyesterharze, die eine Säurezahl von 5 bis 10, eine Viskosität bei 20°C in 60%iger Lösung von 800 bis 1200 cP, einen Erweichungspunkt von 60 bis 70°C und eine Dichte bei 20°C von 1,2 bis 1,3 haben, als Bindemittel, ferner Pigmente sowie ein Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 50 bis 450 (Aether = 1) haben.

bb) für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck enthält die Einkomponentenfarbe modifizierte, thermohärtende, lineare lösliche Polyesterharze, die eine Säurezahl von 5 bis 10, eine Viskosität bei 20°C in 90%iger Lösung von

409810 / 1109

2343589

- 14 -

55000 bis 59000 cP, einen Erweichungspunkt von 60 bis 70°C und eine Dichte bei 20°C von 1,2 bis 1,3 haben, als Bindemittel, ferner Pigmente sowie ein Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 50 bis 450 (Aether = 1) haben.

409810 / 1109

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Farbe zum Markieren oder Bedrucken von Glaswaren, insbesondere Glasampullen, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Ausbildung als Zweikomponentenfarben 1) als Farbkomponente ein Gemisch aus einem Epoxidharz, das ein Epoxid-Aequivalentgewicht von 450 bis 525, einen Epoxidwert von ca. 0,2 und eine Dichte bei 25°C von 1,1 bis 1,3 und bei Bestimmung für die Ringmarkierung eine Viskosität bei 25°C in 40%iger Lösung von 100 bis 200 cP, jedoch bei Bestimmung für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck eine Viskosität bei 25°C in 80%iger Lösung von 48000 bis 52000 cP hat, einem Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 30 bis 450 (Aether = 1) haben, und mindestens einem Pigment und 2) als Härterkomponente ein Polyaminoamidharz mit einem Amingehalt von ca. 1,5 mol/kg, einem H-aktiv-Aequivalentgewicht von 100 bis 500 und einer Viskosität bei 25°C in 50%iger Lösung von ca. 3000 aufweist,  
und daß sie bei Ausbildung als Einkomponentenfarbe modifizierte, thermohärtende, lineare lösliche Polyesterharze, die eine Säurezahl von 5 bis 10, einen Erweichungspunkt von 60 bis 70°C und eine Dichte bei 20°C von 1,2 bis 1,3 und bei Anwendung für die Ringmarkierung eine Viskosität bei 20°C in 60%iger Lösung von 800 bis 1200 cP, jedoch bei Anwendung für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck eine Viskosität bei 20°C in 90%iger Lösung von 55000 bis 59000 cP haben als Bindemittel, ferner Pigmente sowie ein Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 50 bis 450 (Aether = 1) haben, enthält.
2. Zweikomponentenfarbe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Lösungsmittelgemisch aus Alkoholen und/oder Estern und/oder Kohlenwasserstofffraktionen enthält.
3. Einkomponentenfarbe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem zur Verbesserung der thermischen und chemischen Eigenschaften andere Harze, insbesondere Melamin-,

- Z -

16

Harnstoff- oder Epoxidharze oder Nitrozellulose oder Alkydharze, enthält.

4. Einkomponentenfarbe nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Lösungsmittelgemisch aus Glykolen und/oder Estern enthält.

5. Verwendung der Zweikomponentenfarbe nach Anspruch 1 oder 2 zum Markieren bzw. Bedrucken von Glaswaren, insbesondere Glasampullen, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbkomponente und die Härterkomponente mit zusätzlichem Lösungsmittelgemisch im Verhältnis 3 : 1 : 2 gemischt sind.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**